SYNTHESE

VON

PYRROLDERIVATEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde.

Der

Hohen Philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ERLANGEN

vorgelegt von

C. W. T. SCHNEIDER

aus Siegen.

Siegen.

Druck von W. Vorländer.

1886.

SYNTHESE

VON

PYRROLDERIVATEN.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Philosophischen Doctorwürde.

Der

Hohen Philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT ERLANGEN

vorgelegt von

C. W. T. SCHNEIDER

aus Siegen.

Siegen.

Druck von W. Vorländer.

1886.

Diese Arbeit wurde im Universitätslaboratorium von Erlangen ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. *E. Fischer* und Herrn Professor Dr. *O. Fischer*, und Herrn Dr. *C. Paal* für die mir während meines Studiums und meiner Arbeiten in so reichem Masse geschenkte Theilnahme und Unterstützung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0049

Die beiden Hauptkörperclassen der organischen Chemie, die Methan- und Benzolverbindungen, zeigen in ihrem chemischen und physicalischen Verhalten mannigfache Verschiedenheiten von einander. — Die aromatische Reihe hat Verbindungen, deren Analoga bei den Fettkörpern nicht vorkommen. Ihre Derivate besitzen meist prägnantere, individuellere Eigenschaften und sind im Allgemeinen beständiger und reactionsfähiger als die Methanverbindungen.

Bei der Gleichartigkeit des Kohlenstoffes in seinen Verbindungen muss die Verschiedenheit beider Körperclassen nur einer verschiedenen Gruppirung der Atome in der Molekel zugeschrieben werden. Man hat sich solche Gruppirungen der Atome durch sog. offene und geschlossene Ketten zu veranschaulichen und dadurch die Functionen derselben in der Molekel auszudrücken gesucht.

Offene Ketten kommen nur den Methanderivaten zu, ringförmige werden für eine grosse Reihe von Körperclassen aufgestellt.

Unter den letzteren unterscheidet man: Ringe verschiedener Elemente; — solche eines Grundstoffes, aber mit verschiedener Gliederanzahl, welche man als homologe Ringe bezeichnen kann; — und Ringe, deren Glieder von mehreren verschiedenen Elementen gebildet werden; es sind gemischte Ketten mit homologen und analogen Reihen.

Von der ersten Kategorie, Ringen verschiedener Elemente, sind ausser Kohlenstoffringen wohl andere nicht näher erforscht.

Man hat daher bei der zweiten Kategorie, den homologen Ringen eines Grundstoffes, ausschliesslich Kohlenstoffringe im Auge.

Der grösste bis jetzt synthetisch dargestellte und erforschte Kohlenstoffring ist der sechsgliedrige des Benzoles. Die Theorie von Kekulé[1]) über die Constitution des Benzoles gab das Fundamentalgesetz für die Gruppirung der Atome im Ringe an und stellte da-

[1]) Ann. 137, 129.

mit zugleich die Functionen der verschieden gruppirten Atome in der Molekel fest. Die von *Kekulé* gegebene wertvolle Aufklärung über die Natur der ringförmigen Kettung wirkte in hohem Grade fördernd auf den Ausbau und die Weiterführung chemischer Forschung.

In der Folge stellte man verschiedengliedrige Kohlenstoffringe zusammen. Ich erwähne nur von der grossen Anzahl der vielen diesbezüglichen Synthesen, die in neuerer Zeit gefundenen von *Freund*[2]) und *Perkin*[3]) *(jun.)*, welche drei-, vier-, fünfatomige Kohlenstoffringe darstellen und die Annahme rechtfertigen, noch höhergliedrige zusammenzusetzen.

Diese homologen Kohlenstoffringe mit wachsender resp. abnehmender Anzahl von Kohlenstoffgliedern zeigen homologe (neue sich steigernde bez. schwächer werdende) Eigenschaften.

Lange Zeit schrieb man, abgesehen von einzelnen schon früher bekannten Körpern, in denen man eine ringförmige Schliessung offener Ketten von durch Wasseraustritt freigewordenen Affinitäten einiger Grundstoffe annahm, nur dem Kohlenstoff die Eigenschaft zu, sich ringförmig verketten zu können, bis das Verhalten einiger aus dem Pflanzen- und Tierreiche gefundener Verbindungen die Vermutung nahelegte, dass neben Kohlenstoff auch andere Elemente Glieder eines ringförmigen Kernes sein könnten.

Körner[4]) sprach 1867 die Ansicht aus, dass das Pyridin und das Chinolin Kohlenstoffstickstoffringe enthielten. Diese Hypothese wurde durch *Baeyer's*[5]) Synthese des Chinolins aus o-Amido-phenylpropionsäure zur Tatsache, nachdem *Baeyer*[6]) schon vorher die Constitution des Indol als Benzol, verbunden mit zwei Kohlenstoffen und einem Stickstoffatom, welche sich mit zwei zu einander in der Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatomen des Benzoles ringförmig vereinigen, erkannt hatte.

Das Chinolin und Indol bilden wieder Homologe einer Reihe, deren Verbindungen aus einem Benzolringe, vereinigt mit verschiedene Kohlenstoffe und je ein Atom Stickstoff enthaltenden Ringen, bestehen; ihre Homologie liegt im Stickstoffkerne.

Trennt man in den genannten Verbindungen den Benzol- von dem Stickstoffkerne, so erhält man eine zweite homologe Reihe von

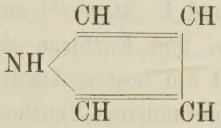
---

[2]) M. 3, 626. [3]) Ber. XVI 208. Ber. XVI 1787. 2136. Ber. XVII 54. 122. 448. [4]) Originalband in den Ber. der Chemie von Parlermo 1867—1868. [5]) Ber. XII, 1320. [6]) Ber. XII 456.

Ringen mit verschiedener Anzahl Kohlenstoffatomen und je einem Stickstoffe; — aus Chinolin: das fünf Kohlenstoffe und einen Stickstoff besitzende Pyridin; — aus Indol dementsprechend: einen vier Kohlenstoffe und ein Stickstoffatom enthaltenden Ring, das Pyrrol.

Dieser Körper wurde von *Runge*[7]) entdeckt und später auf mannigfache Art[8]) synthetisch dargestellt.

Baeyer[9]) sprach dem Pyrrol unter anderem die Structurformel:



zu, welche Ansicht *Liubavin's*[10]) Arbeit teilweise bestätigen half, und *Baeyer's* Chinolin- und Indol-synthesen[11]) zur Wahrscheinlichkeit machten.

Den fünfgliedrigen Kohlenstoff-stickstoffringen hat die chemische Forschung fünfgliedrige Kohlenstoff-sauerstoff-[12]) und Kohlenstoff-schwefelringe[13]) zur Seite gestellt.

Diese gleichartig zusammengesetzten Körperclassen enthalten je vier Kohlenstoffe und je ein Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatom.

Die Analogie in ihren Constitutionsformeln liess auch auf andere Analogien schliessen und forderte unwillkürlich zum Vergleiche der Pyrrol-, Furfuran- und Thiophenverbindungen auf. Die Resultate eines solchen haben die gehegten Erwartungen vollauf bestätigt.

Die gleichgrossen Kohlenstoffringe geben den drei Körperclassen dieselben Grundeigenschaften, welche durch die Verschiedenheit der jeweiligen anderen Elemente Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel modificirt, denselben ihre specifischen Charactere verleihen.

Mit mehreren Ketonkörpern, wie Isatin und Phenanthrenchinon, geben Furfuran, Thiophen und Pyrrol eigenartige Farbstoffe.[14]) Viele analoge Verbindungen sind ihnen gemeinsam: namentlich gleichartige Carbonsäuren und Additionsproducte. Endlich lassen neben den eben hervorgehobenen Eigenschaften auch viele ihrer Bildungsweisen auf analoge Constitution der drei Körperclassen schliessen. Ich erwähne die Synthese der Furfuran-carbonsäure[15]) durch Destillation von

---

[7]) Pogg. Ann. 31, 67. [8]) Ann. 116, 278. Ber. X 1961. Ber. XII 2344. Ber. XIII 877, 1047. Ber. XIV 48. Wien. Mon. 3, 228. [9]) Ber. III 517. [10]) Ber. II 100. [11]) Ber. XII 450, 1320. [12]) Z. 1871, 245. [13]) Ber. XVI 1477. [14]) Ber. XVI 2974. Ber. XVII 142, 1034. [15]) Ann. ch. von Houton 9, 365.

Schleimsäure, des Pyrrol[16]) durch Destillation von schleimsaurem Ammonium; die des Thiophen von *V. Meyer* und *Sandmeyer*[17]) durch Einwirkung von Aethylen und Acetylen auf Schwefel, in welcher Weise durch Einwirkung von Ammoniak auf Acetylen auch das Pyrrol dargestellt wurde.

Diese Analogien berechtigen wohl anzunehmen, dass die Gruppirung der Atome in den drei Körperclassen eine gleichartige ist, und geben die von *Baeyer*[18]) und *V. Meyer*[19]) aufgestellten Structurformeln für das Pyrrol, Thiophen und Furfuran den Functionen der Atome dieser Körperclassen wohl am besten Ausdruck.

Die in neuerer Zeit gefundenen Synthesen des Furfuran, Thiophen und Pyrrol aus Diketonen von der Formel:

$$R - CO - \overset{|}{C}H - \overset{|}{C}H - CO - R$$

und die ähnlichen Erscheinungen bei den Reactionen bieten neue Belege für die Annahme der Analogie ihrer Structurformeln.

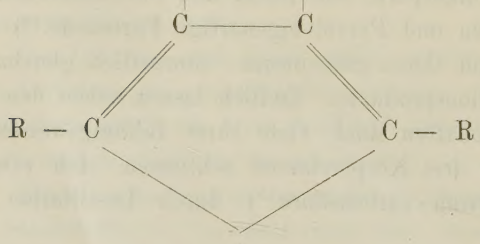
Knorr[20]) stellte aus Diacet-bernsteinsäureester Furfuran- und Pyrrolderivate dar, während *Paal* aus Acetophenon-acetessigester und aus Acetophenon-aceton: Phenyl-Methylverbindungen des Furfuran,[21]) des Thiophen[22]) und des Pyrrol[23]) erhielt. Den Verlauf dieser Reactionen stellt *Paal*[23]) folgendermassen dar:

$$R - CO - \overset{|}{C}H - \overset{|}{C}H - CO - R + H_2O\,[NH_3;\ H_2S] =$$

$$R - \overset{|}{C} = C - C = \overset{|}{C} - R \quad = 2\,H_2O +$$

HOH O HOH

[NH ; S]



O

[NH ; S]

[16]) Ann. 116, 278. [17]) Ber. XVI 2176. [18]) Ber. III 517. [19]) Ber. XVI 1477. [20]) Ber. XVII 2863. [21]) Ber. XVII 2756. [22]) Ber. XVIII 368. [23]) Ber. XVII 2756.

Nach *Paal's* Auffassung des Reactionsvorganges entsteht intermediär ein ungesättigtes Glycol, dessen Hydroxyle sich mit zwei Wasserstoffatomen des Wassers, resp. des Ammoniakes, oder Schwefelwasserstoffes vereinigen und als Wasser austreten, während die offene Kohlenstoffkette durch Sauerstoff, resp. eine Imidgruppe bez. Schwefel in statu nascendi ringförmig geschlossen wird.

Wie bei Acetophenon-acetessigester und Acetophenon-aceton hat *Paal* auch aus Acetonyl-acetessigester und Acetonyl-aceton Furfuran-[24]) und Thiophenderivate[25]) dargestellt, und ergab schliesslich seiner Annahme entsprechend, Ammoniak bei der Einwirkung auf Acetonyl-aceton ein Dimethyl-pyrrol.[26])

Es war damit festgestellt, dass Ammoniak und einfache, primäre Aminbasen mit den Diketonen

$$R - CO - \overset{|}{C}H - CH - CO - R$$

Pyrrolderivate geben.

Wie sich dagegen primäre Aminbasen mit zwei Amidogruppen, oder solche, in denen der basische Ammoniakcharakter, durch saure Gruppen modificirt, gegen Diketone von der Formel:

$$R - CO - \overset{|}{C}H - \overset{|}{C}H - CO - R,$$

verhalten, soll nachfolgende Arbeit versuchen, aufzuklären.

Ich habe zunächst verschiedenartige primäre Aminbasen auf Acetonyl-aceton, im weiteren dieselben, alsdann noch einige andere Aminkörper auch auf Acetophenon-acetessigester einwirken lassen, so dass sich beide Teile gewissermassen controlliren.

[24]) Ber. XVII 2766. [25]) Ber. XVIII 2251. [26]) Ber. XVIII 2254.

A. Reactionsproducte von Acetonylaceton und primären Aminbasen.

I. [27])„N“ Aethylen-„α“-tetramethyl-dipyrrol.

Fügt man 1 Mol. Aethylendiamin und 2 Mol. Acetonyl-aceton zusammen und setzt zur Vermischung beider Körper einige Tropfen wasserfreien Alcohol zu, so erwärmt sich die Lösung schwach und scheidet nach vierstündigem Stehen unter Lichtabschluss eine fast farblose Krystallmasse ab. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alcohol ist der Körper analysenrein.

Der Bildungsprozess findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\ \begin{matrix} CH_3 - CO - CH_2 \\ | \\ CH_3 - CO - CH_2 \end{matrix} + C_2H_4(NH_2)_2 = 4\,H_2O +$$

$$\begin{matrix} & & CH_3 . C & & CH \\ & CH_2 - N & & & \\ & | & & & \\ & & CH_3 . C & & CH \\ & & CH_3 . C & & CH \\ & | & & & \\ & CH_2 - N & & & \\ & & CH_3 . C & & CH \end{matrix}$$

Die Substanz krystallisirt in weissen, prachtvoll schillernden, perlmutterglänzenden Blättchen, welche zwischen 125—126° schmelzen und bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimiren. Mit Wasserdampf ist der Körper leicht flüchtig. In Wasser unlöslich, löst er sich leicht in allen anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alcohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform. In ätzendem Alkali bleibt das Pyrrol unverändert, in concentrirten Mineralsäuren löst es sich in der Kälte erst bei längerem Stehen unter Rotfärbung der Flüssig-

[27]) Ich habe für die folgenden Pyrrolderivate die von Demstedt Ber. XIX 2187 vorgeschlagene Bezeichnungsweise angenommen.

keit, beim Erwärmen in kurzer Zeit unter denselben Zersetzungserscheinungen. In Eisessig löst es sich leicht und verharzt bei längerem Stehen oder Kochen der Lösung zum Teil. Einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan färbt der Körper intensiv carminrot; eine Lösung von Phenanthren-chinon in Eisessig mit Schwefelsäure purpurrot, welche Farbe beim Erhitzen in ein schmutzig Graubraun übergeht.

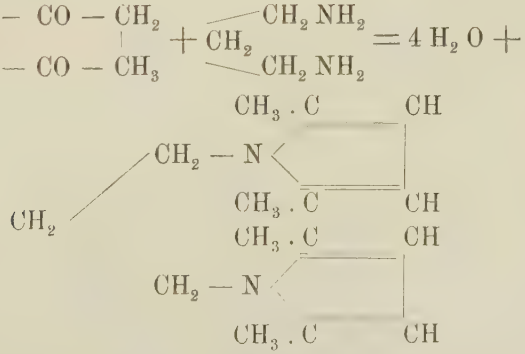
Mit Platinchlorid giebt der Körper einen gelben Niederschlag. Bei der Elementaranalyse ergaben:

0,1365 gr Substanz — 0,3885 gr. CO_2 und 0,1135 gr. H_2O

Gefunden	Berechnet für $[C_{14} H_{20} N_2]$
C 77,62 pr. C	77,77 pr. C
H 9,16 „ „	9,26 „ „
N — —	12,96 „ „

II. „N“ Trimethylen-„α“-tetramethyl-dipyrrol.

1 Mol. Trimethylen-diamin und 2 Mol. Acetonyl-aceton, in wenig wasserfreiem Alcohol gelöst, wurden zwei und eine halbe Stunde auf 120° im geschlossenen Rohre erhitzt. Nach dem Erkalten der Reactionsmasse hatten sich im Rohre zwei Schichten gesondert, aus denen sich beim Eingiessen in heisse Essigsäure ein gelbes Pulver ausschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt.



Das „N“ Trimethylen-„α“-Tetramethyl-dipyrrol ist ein krystallinischer, schwachgelb gefärbter Körper, welcher zwischen 76—77° schmilzt. In Wasser ist derselbe unlöslich, in absolutem Alcohol und Aether leicht löslich. Ebenso ist er in concentrirten Mineralsäuren und Eisessig löslich, zersetzt sich aber in denselben in kurzer Zeit unter

Rotfärbung der Lösung. Mit Platinchlorid giebt er einen Niederschlag. Die Substanz zeigt die Laubenheimer'sche- und Fichtenspan-Reaction.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus: 0,1675 gr Substanz 18,5 ccm N bei 20° und 732 mm Druck.

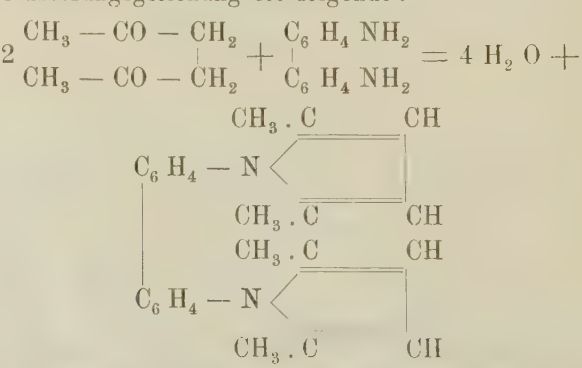
Gefunden	Berechnet für $C_{15} H_{22} N_2$
N 12,17 pr. C.	12,28 pr. C.

III. „N" Diphenylen-„α^s-tetramethyl-dipyrrol.

Eine concentrirte Lösung von Benzidin in wasserfreiem Alcohol, und Acetonyl-aceton lässt man zwölf Stunden stehen und verdunstet alsdann den Alcohol im Vacuum über Schwefelsäure. Das zurückbleibende braune Product wird mit wenig absolutem Alcohol gewaschen, wodurch der grösste Teil der harzigen Beimengungen entfernt wird. Den krystallinischen Rückstand nimmt man mit Chloroform auf, dem man die Hälfte seines Volumens absoluten Alcohol zusetzt. Die Lösung wird vorsichtig auf dem Wasserbade soweit eingeengt, bis die Krystallisation beginnt, und dann das Reactionsproduct im Vacuum über Schwefelsäure auskrystallisirt.

Ich erhielt denselben Körper auch durch zweistündiges Erhitzen einer alcoholischen Lösung von Benzidin und Acetonyl-aceton im geschlossenen Rohre auf 150°. Doch war das Reactionsproduct sehr stark verharzt und zersetzte sich der Pyrrolkörper beim Reinigen grösstenteils.

Die Umsetzungsgleichung ist folgende:



Das Diphenylen-tetramethyl-dipyrrol krystallisirt aus Chloroform und Alcohol in farblosen Tafeln, die sich leicht bräunen und verharzen. Beim Erhitzen auf 130° bräunt sich der Körper und zersetzt

sich bei höherer Temperatur. Er ist in Wasser unlöslich, in Alcohol schwer-, in Aether, Benzol und Ligroïn mässig-löslich und verharzt leicht in diesen Lösungsmitteln. In Chloroform ist er sehr leicht löslich. Concentrirte Säuren lösen denselben, verdünnte nicht. Er giebt die Fichtenspan- und Laubenheimer'sche Reaction. Der Körper ist stark lichtempfindlich und zersetzt sich in Lösung rasch, namentlich beim Erwärmen derselben.

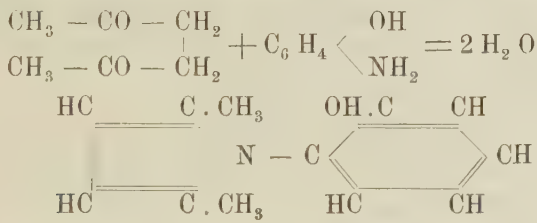
Die Elementaranalyse ergab aus:

0,14478 gr Substanz 0,4502 gr CO_2 und 0,09125 gr H_2O

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{24}N_2$
C	84,81 pr. C.	84,71 pr. C.
H	7,— „ „	7,05 „ „

IV. „N"-o-Phenol-„α"-dimethylpyrrol.

Fügt man zu Acetonyl-aceton o-Amido-phenol, in wenig wasserfreiem Alcohol gelöst, kocht die Lösung auf und giesst nach dem Erkalten das Reactionsproduct in Wasser, so scheidet sich das o-Phenol-dimethylpyrrol in krystallinischen Flocken ab. Durch Lösen desselben in Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure erhält man den Körper in kleinen, feinen Nädelchen, die aus verdünntem Alcohol in weissen, glänzenden Blättchen krystallisiren.



Der Körper schmilzt bei 95° und färbt sich beim Stehen an der Luft rot. Er ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alcohol, Aether, Benzol, heissem Ligroïn und Essigsäure; concentrirte Mineralsäuren und ätzende Alkalien lösen denselben gleichfalls. Aus concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz krystallinisch aus.

$[C_6H_8N - C_6H_4(ONa)]$.

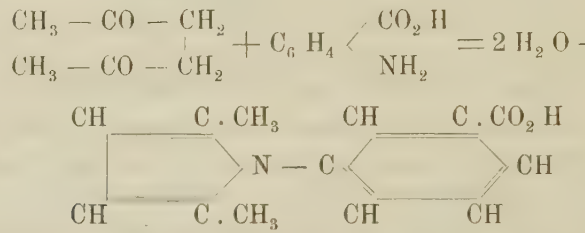
Bei der Stickstoffbestimmung wurde erhalten: aus 0,1395 gr. Substanz 9,5 ccm N bei 17° und 731 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{13}NO$
N	7,55 pr. C.	7,49 pr. C.

Das Pyrrol giebt ein in rotbraunen Blättern krystallisirendes Pikrat. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction nicht, wohl aber die Fichtenspan- und Laubenheimer'sche Reaction.

V. „N"-m-Benzoësäure-„α"-dimethylpyrrol.

Acetonyl-aceton und m-Amidobenzoësäure, in wenig absolutem Alcohol gelöst, werden aufgekocht und nach dem Erkalten die Flüssigkeit in verdünnte Essigsäure gegossen. Das Pyrrolderivat scheidet sich als flockiger Niederschlag ab, der aus Alcohol in weissen Krystallen krystallisirt.



Die Säure ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alcohol, Aether, Benzol, Ligroïn und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in kleinen, derben Krystallen vom Schmelzpunkte 134—135° ab. Die Substanz ist etwas lichtempfindlich. Sehr deutlich zeigt sie die Fichtenspanreaction; mit Eisessig, Phenanthrenchinon und Schwefelsäure giebt sie eine purpurrote Färbung.

Bei der Elementaranalyse ergaben:

0,15 gr. Substanz 0,4025 gr. CO_2 und 0,085 gr. H_2O

bei der Stickstoffbestimmung:

0,17 gr. Substanz 9,75 ccm N bei 17° und 728 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_2$
C	72,22 pr. C	72,55 pr. C
H	6,21 „ „	6,02 „ „
N	6,51 „ „	6,37 „ „

Die Alkalisalze der Säure sind in Wasser leicht löslich. Chlorbaryum und Calciumchlorid geben in einer verdünnten Lösung des Ammonsalzes nur schwache flockige Niederschläge; Kupfer- und Nickelsalze erzeugen hellgrüne, dichte Füllungen; das Cobaltsalz ist ein rosenroter-, das Eisenoxidulsalz ein rotgelber Niederschlag.

Ausser den eben angeführten Aminverbindungen liess ich noch Harnstoff, Oxamid, Benzamid und o-Nitranilin auf Acetonyl-aceton mit und ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei Zimmertemperatur und bei verschiedenen höheren Wärmegraden, unter Atmosphärendruck und im geschlossenen Rohre auf einander einwirken. Es wollte mir nicht gelingen, greifbare Pyrrolkörper aus den Reactionsproducten zu isoliren.

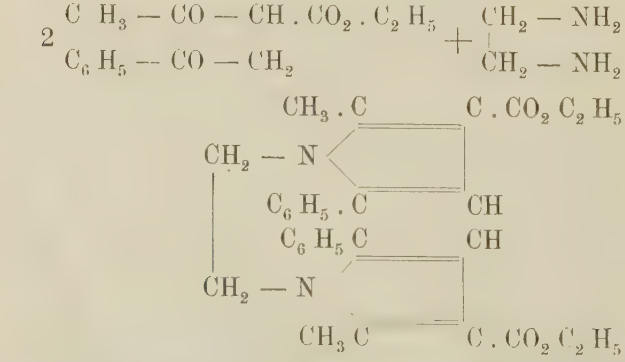
Da ich das negative Resultat bei diesen letzteren Versuchen der leichten Zersetzbarkeit des Acetonyl-acetons zuschrieb, so liess ich zur Controlle dieselben Körper unter denselben Bedingungen auf das beständigere Diketon, den Acetophenon-acetessigester einwirken und erhielt mit allen vorgenannten Aminkörpern, denen ich noch Sulfanilsäure anreihte, auch bei diesem Diketon negative Resultate.

Diejenigen Aminbasen dagegen, welche mit Acetonyl-aceton Pyrrolkörper gaben, ferner noch Amidoessigsäure, m-Phenylendiamin und Amido-azobenzol reagirten auch mit Acetophenon-acetessigester Pyrrol bildend.

B. Reactionsproducte von Acetophenon-acetessigester und primären Aminbasen.

VI. „N“ Aethylen-„α“-Diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β“-dicarbonsäureester.

Aethylendiamin wirkt sehr energisch auf Acetophenon-acetessigester ein, und findet beim Zusammengiessen beider Körper starke Erwärmung und Verharzung des Reactionsproductes statt. Ich fügte daher auf Acetophenon-acetessigester, in einer engen Röhre, unter Eiskühlung vorsichtig Aethylendiamin und liess die Flüssigkeiten einander diffundiren. Sobald eine gleichartige Krystallmasse entstanden, rührte ich, um die letzten Teile der Reagentien auf einander einwirken zu lassen, die Masse mit einem Glasstabe durcheinander. Bei diesem Darstellungsverfahren geht die Pyrrolbildung glatt vor sich, und erhielt ich beim Verdünnen der Krystallmasse mit Wasser fast reine, farblose Krystalle des Aethylenpyrrolkörpers, die ich einmal aus Essigsäure umkrystallisirte.



Auch diese Aethylenpyrrolverbindung ist ein in prachtvoll schillernden Blättchen krystallisirender Körper, welcher lichtempfindlich ist. Derselbe schmilzt bei 197° und destillirt bei höherem Erhitzen als

hell gelbes Öl über, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Er löst sich in Alcohol, Benzol und Chloroform, ist unlöslich in Wasser, Aether und Ligroïn. In Eisessig löst er sich, in 26 pr. C. Salzsäure nicht, 61 pr. C. Salpetersäure löst den Pyrrolkörper mit morgenroter Farbe und scheiden sich auf Zusatz von Wasser rote Flocken aus. Auch in concentrirter Schwefelsäure löst sich die Verbindung und wird durch Wasser wieder gefällt. — Sie giebt die Fichtenspanreaction nicht, wohl aber die Laubenheimer'sche.

Die Elementaranalyse ergab für den Ester: aus 0,142 gr Substanz — 0,3861 gr CO_2 und 0,0835 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{30}\,H_{32}\,O_4\,N_2$
C	74,34 pr. C.	74,34 pr. C.
H	6,54 „ „	6,61 „ „
O	— —	13,22 „ „
N	— —	5,75 „ „

VII. „N" Aethylen-„α"-dimethyl-diphenyl-„β"-dicarbonsäure.

Der Ester, in absolutem Alcohol gelöst, wird mit überschüssigem alcoholischem Kali eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das in Alcohol mässig lösliche Kalisalz der Säure in langen, schön krystallisirten Nadeln ab. Das Reactionsproduct wird zur vollständigen Ausscheidung der Säure mit Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, worauf die freie Säure in weissen Flocken sich abscheidet. Dieselbe wurde aus absolutem Alcohol umkrystallisirt.

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 - N \,.\, C_4\,H \,.\, [(C_6\,H_5)\,(CH_3)\,(CO_2\,.\,C_2\,H_5)] \\ | \\ CH_2 - N \,.\, C_4\,H\,[(C_6\,H_5)\,(CH_3)\,(CO_2\,.\,C_2\,H_5)] \end{array}\right. + 2\,KOH =$$

$$\left.\begin{array}{l} CH_2 - N \,.\, C_4\,H \,.\, [(C_6\,H_5)\,(CH_3)\,(CO_2\,K)] \\ | \\ CH_2 - N \,.\, C_4\,H\,[(C_6\,H_5)\,CH_3)\,(CO_2\,K)] \end{array}\right. + 2\,C_2\,H_5\,OH$$

Die Säure schmilzt bei 181°; — bei höherem Erhitzen spaltet sie Kohlensäure ab und verkohlt grösstenteils. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln: Wasser, Aether, Benzol, Ligroïn, ist dieselbe unlöslich, in Eisessig und 26 pr. C. Salzsäure schwer löslich. In 61 pr. C. Salpetersäure löst sie sich mit roter Farbe, Wasser scheidet aus der Lösung gelbe Flocken ab.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus 0,13 gr Substanz 7,5 ccm N bei 18° und 741 ^{mm} Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{28} H_{24} O_4 N_2$
N 6,49 pr. C.	6,54 pr. C.

VIII. „N“-Essigsäure-„α“-Phenyl-methyl-„β“-pyrrolcarbonsäureester.

Acetophenon-acetessigster und Amidoessigsäure, in wenig Eisessig gelöst, geben nach zweitägigem Stehen: Essigsäure-phenyl-methyl-pyrrolcarbonsäureester. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der Eisessiglösung der Körper flockig ab. Zur Reinigung von einem braunen Harze wird derselbe in Ammoniak gelöst, und mit Aether die Lösung ausgeschüttelt. Aus dem Ammonsalze fällt man mit verdünnter Schwefelsäure den Ester aus und krystallisirt denselben aus Essigsäure um.

Man erhält denselben Körper auch, wenn man die alcoholische Lösung der Componenten im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 115° erhitzt. Doch ist bei dieser Darstellungsart die Ausbeute weniger gut, als bei der oben beschriebenen.

Die Umsetzungsgleichung ist folgende:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO - CH - CO_2 . C_2 H_5 \\ C_6 H_5 - CO - CH_2 \end{matrix} + CH_2 \begin{matrix} NH_2 \\ CO_2 H \end{matrix} = 2 H_2 O +$$

$$CH_2 \; CO_2 H - N \begin{matrix} C H_3 . C = C . CO_2 . C_2 H_5 \\ C_6 H_5 . C = CH \end{matrix}$$

Aus Essigsäure krystallisirt der Körper in weissen, feinen Nadeln, welche bei 131° schmelzen. Die Substanz ist in Wasser wenig löslich, in Alcohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, ebenso in Eisessig. In Mineralsäuren löst sie sich in der Kälte nicht, wohl aber beim Erhitzen unter Rotfärbung der Lösungen. In ätzenden Alkalien ist dieselbe löslich. Sie giebt die Fichtenspanreaction in ausgezeichneter Weise, ebenso die Laubenheimer'sche.

Die Elementaranalyse ergab aus:

0,1905 gr Substanz 0,4665 gr CO_2 und 0,1055 gr $H_2 O$.

Gefunden	Berechnet für $C_{16} H_{17} O_4 N$
C 66,78 pr. C.	66,89 pr. C.
H 6,15 „ „	5,92 „ „

Silbersalze fällen aus der Ammoniaklösung der Säure einen weissen, käsigen Niederschlag; — die Kupferverbindung ist weisslich grün gefärbt: — Bleilösungen geben dickflockige, weisse Niederschläge; Quecksilberchlorid scheidet weisse Flocken aus. Auf Zusatz von Baryum-, Strontium-, Calcium- und Magnesiumverbindungen zu der Ammonsalzlösung der Säure fand Trübung der letzteren statt. Mangan- und Zinksalze geben weisse Fällungen; Cobalt- erzeugt einen blauen, Eisenlösung einen gelben Niederschlag.

IX. „N“-Essigsäure-„α“-phenyl-methyl-„β“-pyrrolcarbonsäure.

Durch halbstündiges Kochen des Esters mit überschüssigem, alcoholischem Kali erhält man das Kalisalz der Säure.

$$CH_2 . CO_2 H — N . C_4 H . [(C_6 H_5) (CH_3) (CO_2 . C_2 H_5)] + 2 KOH =$$
$$CH_2 . CO_2 K — N . C_4 H . [(C_6 H_5) (CH_3) (CO_2 . K)] + H_2 O + C_2 H_5 OH.$$

Aus der mit Wasser verdünnten Lösung des Kalisalzes fällt verdünnte Schwefelsäure die Säure aus. Dieselbe wird aus verdünntem Alcohol umkrystallisirt. In Wasser ist sie wenig, auch in Ligroïn, Benzol und Chloroform schwer, in absolutem Alcohol und Aether aber leicht löslich. Die Säure giebt die Fichtenspanreaction erst nach längerem Kochen mit Salzsäure, leicht aber die Laubenheimer'sche Reaction.

Beim Erhitzen auf 152° schmilzt die Säure und spaltet bei höherer Temperatur Kohlensäure ab und verkohlt grösstenteils. Ein in sehr geringer Menge überdestillirendes Oel erstarrt krystallinisch und scheint, nach Fichtenspanreaction, das entsprechende Pyrrol zu sein.

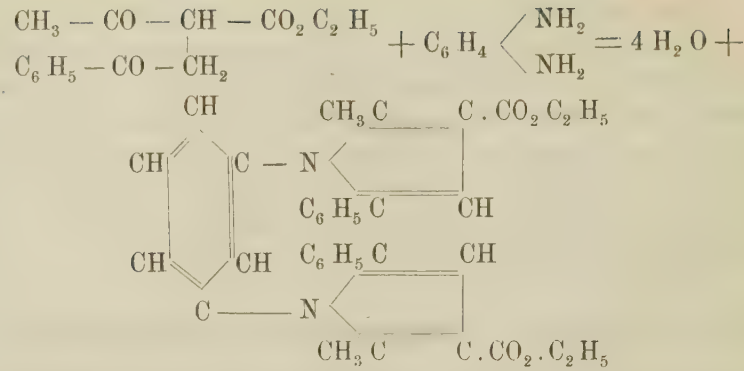
Die Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,1928 gr Substanz 10 ccm N bei 22° und 741^{mm} Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{14} H_{13} NO_4$
N 5,70 pr. C.	5,40 pr. C.

X. „N“-m-Phenylen-„α“-diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β“-dicarbonsäureester.

Werden m-Phenylen-diamin und Acetophenon-acetessigester, in wenig Eisessig gelöst, aufgekocht und drei Tage stehen gelassen, so scheidet sich der Ester krystallinisch ab. Derselbe krystallisirt aus Eisessig in weissen Nadeln.



Der Ester schmilzt bei 185°, löst sich in Eisessig, Benzol, sehr leicht in Chloroform, nicht aber in Alcohol, Aether und Ligroïn. Auch in 26 pr. C. Salzsäure ist er unlöslich, wohl aber in concentrirter Schwefelsäure, aus deren Lösung er sich auf Wasserzusatz wieder ausscheidet. Aus einer Lösung desselben in 61 pr. C. Salpetersäure fällt Wasser gelbe Flocken aus. Der Körper giebt die Fichtenspanreaction nicht, wohl aber die von Laubenheimer.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,272 gr Substanz 13 ccm N bei 17° und 742 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{34}H_{32}O_4N_2$
N	5,41 pr. C.	5,26 pr. C.

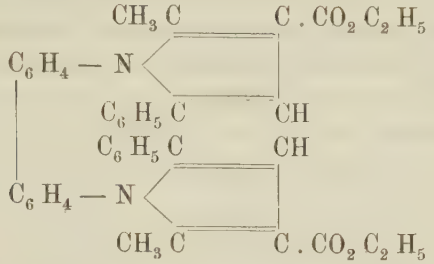
XI. „N“ p-Diphenylen-„α“-diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β“-dicarbonsäureester.

Acetophenon-acetessigester und Benzidin, in wenig Eisessig gelöst und aufgekocht, lässt man vier und zwanzig Stunden über Kalk im Vacuum stehen. Nach dieser Zeit hat sich der Pyrrolester krystallinisch abgeschieden. Die abfiltrirte Krystallmasse wird mit wenig Alcohol gewaschen und aus absolutem Alcohol umkrystallisirt.

Auch erhält man den Ester, aber in geringerer Ausbeute, beim Erhitzen einer alcoholischen Lösung der Componenten im geschlossenen Rohre eine Stunde lang auf 120°.

Der Bildungsprozess findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\begin{matrix} CH_3 - CO - CH - CO_2 . C_2 H_5 \\ C_6 H_5 - CO - CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6 H_4 - NH_2 \\ C_6 H_4 - NH_2 \end{matrix} = 4\,H_2O +$$



Der Ester krystallisirt in haarförmigen, gelblich weissen Nadeln aus Alcohol, die zwischen 178—179° schmelzen. Er ist leicht löslich in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform, mässig in Alcohol und Eisessig, dagegen in Wasser unlöslich. In concentrirten Säuren löst er sich, fällt aber beim Abstumpfen der Säuren durch Wasser oder Alkalien wieder aus. Durch 26 pr. C. Salzsäure wird der Pyrrolkörper in der Kälte nicht gelöst und beim Kochen mit derselben wenig angegriffen. Da die Zersetzung der Pyrrole durch Säuren in rote Farbkörper wahrscheinlich die Ursache der Rotfärbung des Fichtenspanes ist, so giebt dieser Körper keine Fichtenspanreaction; — doch zeigt er die Laubenheimer'sche Reaction. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich und fällt auf Zusatz von Wasser zur Lösung wieder aus.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,198 gr Substanz 8,5 ccm N bei 19° und 741 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{40} H_{36} O_4 N_2$
N 4,76 pr. C.	4,60 pr. C.

XII. „N"-Diphenylen-„α"-diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β"-dicarbonsäure.

Zur Verseifung des Esters wird derselbe in Alcohol gelöst und eine halbe Stunde lang mit überschüssigem, alcoholischem Kali am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung scheidet sich das Kalisalz der Säure krystallinisch aus und verharzt nach dem Abfiltriren zum Teil. Dasselbe ist in Alcohol und Wasser schwer löslich. Zur Darstellung der freien Säure kocht man das Kalisalz mit Eisessig, filtrirt und scheidet aus dem Filtrate durch Zusatz von Wasser die Säure ab. Dieselbe verharzt nach dem Freiwerden aus

dem Kalisalze, ist unlöslich in Benzol, Ligroïn und Aether, schwer in Alcohol, mässig in Eisessig und scheidet sich aus Lösungsmitteln nur flockig und harzig ab. Da dieselbe nicht rein zu erhalten war, musste von einer Analyse Abstand genommen werden. In 26 pr. C. Salzsäure ist dieselbe unlöslich und giebt die Fichtenspanreaction nicht, wohl aber die Laubenheimer'sche.

Die Umsetzungsgleichung ist folgende:

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4 - N \cdot C_4H\,[(C_6H_5)(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)] \\ C_6H_4 - N \cdot C_4H\,[(C_6H_5)(CH_3)(CO_2 \cdot C_2H_5)] \end{array}\right\} + 2\,KOH =$$

$$\left.\begin{array}{l} C_6H_4 - N \cdot C_4H \cdot [(C_6H_5)(CH_3) \cdot (CO_2 \cdot K)] \\ C_6H_4 - N \cdot C_4H \cdot [(C_6H_5)(CH_3)(CO_2 \cdot K)] \end{array}\right\} + 2\,C_2H_5OH$$

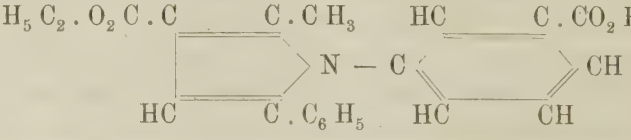
Beim Erhitzen schmilzt der Körper gegen 180°, spaltet Kohlensäure ab und zersetzt sich grösstenteils unter Verkohlung: nur sehr geringe Mengen eines braungefärbten Oeles gehen über.

XIII. „N"-m-Benzoësäure-„α"-phenyl-methyl-pyrrol-„β"-carbonsäureester.

Lässt man m-Amidobenzoësäure und Acetophenon-acetessigester, in Eisessig gelöst, drei Tage stehen, so krystallisirt ein Teil des entstandenen Pyrrolkörpers aus. Der noch in Lösung befindliche Teil wird durch Zusatz von Wasser zur Lösung flockig ausgefällt. Den so erhaltenen Körper, welcher durch harzige Beimengungen stark verunreinigt ist, stellt man rein dar, durch Lösen desselben in Ammoniak, Ausschütteln der Lösung mit Aether und fällen des Esters mit verdünnter Schwefelsäure. Die Substanz wird schliesslich aus Essigsäure umkrystallisirt.

Auch zweistündiges Erhitzen der Componenten, in wenig absolutem Alcohol, im geschlossenen Rohre auf 120° ergiebt den Pyrrolkörper.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CH - CO_2C_2H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5 - CO - CH_2 \end{array} + C_6H_4 \begin{array}{l} NH_2 \\ CO_2H \end{array} = 2\,H_2O +$$



Der Ester krystallisirt aus Essigsäure in gelben, feinen Nadeln,

welche bei 160° schmelzen, sich in Aether, Alcohol und Eisessig leicht, in Benzol mässig, in Ligroïn schwer lösen. Seine Eisessiglösung zeigt grüne Fluorescenz. Der Körper giebt die Fichtenspanreaction, ebenso die Laubenheimer'sche Reaction. In concentrirter Schwefelsäure und 61 pr. C. Salpetersäure ist er löslich und fällt daraus auf Wasserzusatz wieder aus.

Die Elementaranalyse ergab aus:

0,2045 gr Substanz 0,5398 gr CO_2 und 0,1005 gr H_2O

Gefunden	Berechnet für $C_{21} H_{19} O_4 N$
C 71,98 pr. C.	72,20 pr. C.
H 5,46 „ „	5,44 „ „

Das Ammoniaksalz der Säure ist in Wasser mässig löslich und krystallisirt aus der wässerigen Lösung in schillernden Blättchen aus. Silber-, Quecksilber-, Bleisalze fällen aus der Ammoniumsalzlösung des Körpers dichte, weisse Niederschläge; — die mit Kupfervitriol erhaltene Fällung ist grün gefärbt; — Calcium-, Strontium-, Barium- und Magnesiumlösung geben weisse, körnige Abscheidungen; Cobaltsalz einen violettroten Niederschlag; die Fällungen von Zink- und Mangansalzen sind gelatinös, und weiss gefärbt.

XIV. „N"-m-Benzoësäure-„α"-phenyl-methyl-pyrrol-„β" carbonsäure.

Wird der Ester mit überschüssigem, alcoholischem Kali eine halbe Stunde lang am Rückflusskühler gekocht, so findet Verseifung desselben statt. Die Reactionslösung wird mit Wasser verdünnt und mit Schwefelsäure neutralisirt, worauf sich die Säure flockig abscheidet.

$$C_6 H_4 . CO_2 H - N . C_4 H . [(C_6 H_5) (CH_3) (CO_2 . C_2 H_5)] + 2 KOH =$$
$$C_6 H_4 . CO_2 K - N . C_4 H . [(C_6 H_5) (CH_3) (CO_2 K)] + H_2O +$$
$$C_2 H_5 OH.$$

Die Säure krystallisirt aus schwach verdünntem Alcohol in farblosen, drusenförmig gruppirten Nadeln, welche sich beim Erhitzen über den Schmelzpunkt, 210°, unter Kohlensäureabspaltung zersetzen. Sie löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Aether, Alcohol und Benzol, während sie in Wasser unlöslich ist. Von 26 pr. C. Salzsäure wird sie, selbst beim Kochen, nicht gelöst und giebt daher die Fichtenspanreaction nicht, wohl aber zeigt die Säure die Laubenheimer'sche Farbenreaction.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,528 gr Substanz 10 ccm N bei 18° und 740 mm Druck.

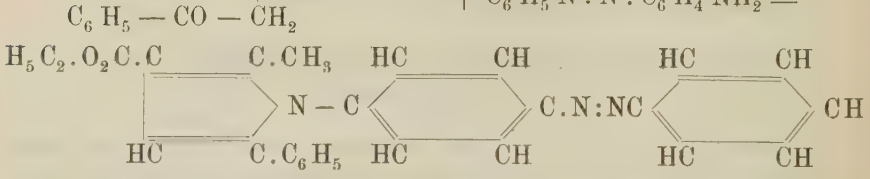
Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{15}O_4N$
N 4,36 pr. C.	4,36 pr. C.

XV. „N“-Azobenzol-„α“-phenyl-methyl-pyrrol-„β“-carbonsäureester.

Acetophenon-acetessigester und Amidoazobenzol, in wenig Eisessig gelöst, geben nach zweitägigem Stehen über Kalk im Vacuum den Azobenzolpyrrolkörper in schönen, wohlausgebildeten Krystallen von tief roter Farbe, welche auf Thonplatten getrocknet und aus absolutem Alcohol umkrystallisirt werden.

Operirt man mit kleinen Mengen der Componenten, so erhält man den Körper auch bei zweistündigem Erhitzen derselben in alcoholischer Lösung auf 120° im geschlossenen Rohre; bei grösseren Mengen der Componenten tritt bei diesem Darstellungsverfahren Verharzung des Reactionsproductes ein.

Die Umsetzungsgleichung ist folgende:



Aus Alcohol krystallisirt der Ester in grossen, wohl ausgebildeten Krystallen, welche bei 123° schmelzen. In Aether, Alcohol und Eisessig ist der Körper schwer löslich, leicht in Benzol und Ligroïn. In 26 pr. C. Salzsäure ist er unlöslich und giebt daher die Fichtenspanreaction nicht, mit Phenanthrenchinon, in Eisessig und Schwefelsäure die bekannte Laubenheimer'sche Reaction.

Die Stickstoffbestimmung ergab aus:

0,238 gr Substanz 22,5 ccm N bei 20° und 744 mm Druck.

Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{27}O_2N_3$
N 10,58 pr. C.	10,27 pr. C.

XVI. „N“-Azobenzol-„α“-phenyl-methylpyrrol-„β“-carbonsäure.

Kocht man die alcoholische Lösung des Esters mit überschüssigem, alcoholischem Kali eine halbe Stunde am Rückflusskühler, so

scheidet sich das Kalisalz der Säure nach dem Erkalten der Lösung in wohlausgebildeten, orange-gelb gefärbten Krystallblättchen aus.

$[C_6H_5N=N.C_6H_4]-N.C_4H[(C_6H_5)(CH_3)(CO_2.C_2H_5)]+KOH=$
$[C_6H_5N=NC_6H_4]-N.C_4H.[(C_6H_5)(CH_3)(CO_2K)]+C_2H_5OH.$

Das Kalisalz der Säure ist in Alcohol und Wasser schwer löslich.

Zur Darstellung der Säure wird dasselbe in wenig Eisessig gelöst und mehrere Tage im Vacuum über Kalk stehen gelassen. Es scheidet sich die Säure alsdann krystallinisch ab. Die grossen, gut ausgebildeten Krystalle sind rot gefärbt; in Aether, Alcohol und Benzol leicht, in Ligroïn und Eisessig schwer, in Wasser nicht löslich.

Beim Erhitzen auf 195° schmilzt die Säure und spaltet bei höherer Temperatur Kohlensäure ab und zersetzt sich grösstenteils unter Verkohlung; nur eine geringe Menge eines braunroten Oeles, wahrscheinlich das entsprechende Pyrrol destillirt über und erstarrt krystallinisch. Die Säure ist unlöslich in 26 pr. C. Salzsäure und giebt die Fichtenspanreaction nicht, wohl aber die Laubenheimer'sche.

Die Elementaranalyse ergab aus:

0,19 gr Substanz 0,486 gr CO_2 und 0,1095 gr H_2O.

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{19}O_2N_3$
C	69,72 pr. C.	69,90 pr. C.
H	6,40 „ „	6,14 „ „

Zieht man einen Schluss aus den vorherbeschriebenen Untersuchungen, und berücksichtigt man zugleich die Arbeit von *Lederer* und *Paal*[28]) über Pyrrolsynthesen, so erhält man eine ziemlich vollständige Übersicht über die Reactionsproducte von Ammoniak und primären Amidokörpern auf Acetophenon-acetessigester.

Ammoniak und die stark basischen primären Aminverbindungen mit einer Amidogruppe geben in leichter und glatter Weise mit Acetophenon-acetessigester Pyrrolderivate. Dieselben sind krystallinische, meist lichtempfindliche Körper, welche in den gebräuchlichen Lösungsmitteln: Alcohol, Aether, Benzol, Ligroïn, Chloroform und Eisessig löslich sind, die für Pyrrole characteristische Farbenreactionen, die sog. Fichtenspan- und Laubenheimer'sche Reaction, in ausgezeichneter

[28]) Ber. XVIII 2591.

Weise geben, die durch Alkalien zu Säuren verseift werden, welch' letztere bei Atmosphärendruck erhitzt, fast glatt in Kohlensäure und die entsprechenden Pyrrole zerfallen.

Solche Pyrrolverbindungen wurden von *Lederer* und *Paal*[29]) dargestellt und zwar:

Methyl-phenyl-pyrrol-carbonsäureester, Dimethyl-phenyl-pyrrol-carbonsäureester, Methyl-phenyl-allyl-pyrrol-carbonsäureester, Methyl-diphenyl-pyrrol-carbonsäureester, Methyl-phenyl-p-tolyl-pyrrol-carbonsäureester, Methyl-phenyl-α und β-napthyl-pyrrol-carbonsäureester.

Die primären Amine mit zwei Amidogruppen und Kohlenstoff-Wasserstoffketten reagiren nicht so glatt, wie die oben genannten mit Acetophenon-acetessigester; bei der Pyrrolbildung tritt leicht Verharzung ein. Die Pyrrolkörper dieser Klasse, einmal rein dargestellt, sind ziemlich beständig und kaum lichtempfindlich. Von Säuren werden sie weniger leicht zersetzt und geben in Folge dessen nicht alle die Fichtenspanreaction, während sie die Laubenheimer'sche Farbenreaction alle zeigen. Durch Alkalien werden sie zu Säuren verseift, welche beim Erhitzen unter Abspaltung von Kohlensäure grösstenteils verkohlen.

Von Dipyrrol-körpern wurden dargestellt: „N"-Aethylen-„α"-diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β"-dicarbonsäureester, — „N"-m-Phenylen-„α"-diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β"-dicarbonsäureester, — „N"-Di-Phenylen-„α"-diphenyl-dimethyl-dipyrrol-„β"-dicarbonsäureester.

Die Ammoniakverbindungen, deren basischer Charakter durch saure Gruppen modificirt, reagiren mit Acetophenon-acetessigester in derselben Weise, wie die Diamine, und sind auch die Pyrrolkörper in ihren Eigenschaften den Dipyrrolen ähnlich.

Wie letztere verhält sich Amidoazobenzol und sein Pyrrolderivat.

Von den letzteren wurden dargestellt: „N"-Essigsäure-„α"-phenyl-methyl-pyrrol-„β"-carbonsäureester; — „N"-m-Benzoësäure-„α"-phenyl-methyl-pyrrol-„β"-carbonsäureester und „N"-Azobenzol-„α"-phenyl-methyl-pyrrol-„β"-carbonsäureester.

Schliesslich scheinen Säure-amide, Amidosulfosäuren und Nitro-

[29]) Ber. XVIII 2591.

amide, in denen der basische Charakter der Amidogruppe durch stark saure Reste nicht mehr zur Geltung kommt, mit Acetophenon-acetessigester nicht Pyrrol bildend zu reagiren.

Acetonyl-aceton verhält sich gegen Ammoniak und oben genannte primären Aminkörper, wie Acetophenon-acetessigester.

Beide Diketone mit dem viergliedrigen Kerne

$$-CO-CH-CH-CO-$$

condensiren sich mit Ammoniak und primären Aminverbindungen, in denen der Ammoniakcharacter noch zur Geltung kommt, zu Pyrrolderivaten.